

SOLUBILITÉ DANS L'EAU

N° 597

DES ACIDES

DE

LA SÉRIE OXALIQUE

THÈSE

Présentée et publiquement soutenue à l'École Supérieure de Pharmacie de Montpellier

Le 24 Juillet 1897

PAR

FERNAND LAMOUREUX

PRÉPARATEUR DE PHYSIQUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

LAURÉAT DE CETTE ÉCOLE (CONCOURS DE TRAVAUX PRATIQUES, 1894)

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1^{re} classe

MONTPELLIER

IMPRIMERIE GUSTAVE FIRMIN ET MONTANE

Ancien Hôtel de la Faculté des Sciences

M DCCC XCVII

Ecole Supérieure de Pharmacie de Montpellier

Professeurs

MM.

F. JEANJEAN (✱ I. P. ☞), directeur.	Chimie analytique et Toxicologie.
L. COURCHET (I. P. ☞)	{ Histoire naturelle des médicaments, Botanique
G. MASSOL (I. P. ☞).	<i>Physique.</i>
F. GAY (I. P. ☞)	<i>Pharmacie.</i>
C. ASTRE (A. ☞)	<i>Chimie générale.</i>

Cours complémentaires et auxiliaires

MM.

IMBERT, chargé du cours.	<i>Chimie minérale.</i>
JADIN, chargé du cours	<i>Minéralogie et Hydrologie.</i>
PLANCHON, chargé du cours. . .	<i>Matière médicale.</i>
PLANCHON, agrégé	<i>Organographie.</i>
JADIN, agrégé	<i>Pharmacie galénique.</i>

Agrégés

MM. PLANCHON (A. ☞).
JADIN (A. ☞).
IMBERT (A. ☞), chargé des fonctions.

Secrétaire H. GOT (I. P. ☞).

Secrétaire honoraire : F.-J. BLAISE (I. P. ☞).

NOTA. — L'Ecole de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les Candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A mes Grands-Parents

A mon Père et à ma Mère

Faible témoignage d'amour filial.

A mon Frère

A tous mes Parents

F. LAMOUREUX.

A Monsieur MASSOL

PROFESSEUR A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Hommage de reconnaissance.

A tous mes Maîtres de l'École Supérieure
de Pharmacie

A mes Amis

F. LAMOUREUX.

Avant d'exposer le résultat de nos recherches, nous croyons nous acquitter d'un devoir bien doux en priant M. le Professeur Massol de vouloir accepter la dédicace de notre modeste travail.

Monsieur Massol, en effet, ne nous a pas seulement inspiré notre sujet, il nous a encore aidé de ses savants conseils et, qui plus est, il a fait preuve à notre égard de la plus grande bienveillance et de la plus vive sympathie.

Nous sommes heureux de pouvoir lui témoigner toute notre reconnaissance.

Que tous nos Maîtres de l'Ecole Supérieure de Pharmacie, en particulier MM. Imbert et Jadin, dont nous avons été le préparateur, reçoivent ici l'hommage de notre gratitude pour l'intérêt qu'ils n'ont cessé de nous montrer durant nos trois années d'études.

SOLUBILITÉ DANS L'EAU
DES ACIDES
DE
LA SÉRIE OXALIQUE

INTRODUCTION

L. Henry (1), dans un mémoire sur la *solubilité dans la série oxalique*, a formulé les propositions suivantes :

« 1° Dans la série totale $\text{COOH} - (\text{CH}_2)^n - \text{COOH}$, la solubilité dans l'eau, à la température ordinaire, ne varie pas d'une manière progressive et continue ;

» 2° Cette variation est, au contraire, alternante ;

» 3° Il y a, sous ce rapport, une différence radicale à établir entre les termes renfermant un nombre impair d'atomes de carbone et ceux qui renferment un nombre pair d'atomes de cet élément.

» Les premiers sont aisément solubles dans l'eau ; les

(1) Henry. — Comptes-rendus, t. XIX, 1884.

seconds, au contraire, se distinguent de ceux-ci par leur faible solubilité :

Soluble p. 100.		
C ²	Acide oxalique sec	5,3 à 10°
C ⁴	— succinique	4,22 à 8°5
C ⁶	— adipique normal	1,44 à 15°
C ⁸	— subérique	peu soluble.
C ¹⁰	— sébacique	peu soluble.
C ³	— malonique	139 à 15°
C ⁵	— pyrotartrique normal	83 à 14°
C ⁷	— pimélique	très soluble.

Comme les solubilités de ces acides, aux températures comprises entre 0 et 100 degrés, sont fort peu connues, nous avons pensé qu'il serait intéressant de les déterminer et de voir, en même temps, si la loi de Henry continue à s'appliquer aux températures autres que la température ordinaire.

Tout en effectuant nos expériences sur les acides normaux, nous avons tenu à connaître l'influence de l'isomérisie sur la solubilité ; à cet effet, nous avons étudié deux dérivés maloniques.

Malgré notre vif désir de présenter un plus grand nombre de résultats, tant sur les acides normaux que sur leurs isomères, nous n'avons pu nous procurer un plus grand nombre d'acides en quantité suffisante, et nous avons été contraint de limiter nos expériences.

Nous croyons inutile de nous étendre longuement sur le mode opératoire, qui est toujours à peu près le même lorsqu'on détermine des solubilités, et nous décrirons aussi très succinctement les appareils que nous avons employés, en renvoyant pour les détails aux relations que bon nombre d'auteurs ont

déjà données avant nous, et, en particulier, aux deux thèses sur les solubilités présentées devant l'Ecole (1).

Nous avons opéré sur des acides que nous avons fait cristalliser à plusieurs reprises, et dont nous avons vérifié le degré de pureté par titrage acidimétrique et par la détermination du point de fusion.

Ces acides ainsi purifiés ont été introduits dans des tubes en verre mince munis d'un agitateur en spirale que nous faisons mouvoir toutes les cinq minutes pendant la durée de l'expérience, qui était de quatre heures au moins, et qui a été prolongée, dans quelques cas, pendant douze heures.

Les tubes étaient ensuite placés dans un grand bain-marie contenant dix litres d'eau environ, que nous avons eu soin de munir d'un thermo-régulateur et dont un thermomètre préalablement vérifié, nous donnait la température. Mais pour les points élevés, la température ne demeurant pas suffisamment constante et les couches extérieures se refroidissant rapidement par rayonnement, M. Massol a introduit une légère modification à l'étuve ordinairement employée : il a fait entourer cette dernière d'une double paroi à travers laquelle s'échappent les gaz chauds de la combustion ; ceux-ci forment une sorte de manchon autour du bain-marie et permettent d'obtenir une température uniforme pendant plusieurs heures jusque vers 100°.

La prise de l'échantillon, assez commode à effectuer aux basses températures, présentait de très grandes difficultés aux températures élevées, ce qui nous obligeait à chauffer la pipette à une température supérieure à celle de la solution, afin

(1) H. Fonzes. — Sur la solubilité de quelques sels halogènes, 1893, avec figures.

Moulin. — Solubilité de quelques tartrates. Thèse de l'Ecole de Pharmacie de Montpellier, 1893.

d'éviter le brusque refroidissement et la cristallisation de l'acide, ce qui se produisait presque toujours pour les solutions saturées à haute température.

Les résultats n'ont pas été obtenus par la méthode ordinaire, qui consiste à évaporer un certain volume de dissolution saturée et à peser le résidu. Parmi nos acides, en effet, les uns se décomposant à basse température (acide malonique) (1), d'autres pouvant être entraînés par la vapeur d'eau (acide oxalique), nous avons préféré doser par la méthode volumétrique au moyen d'une liqueur titrée de potasse avec la phénolphthaleine comme réactif indicateur. Mais nous avons opéré différemment suivant que les acides étaient plus ou moins solubles. Pour les premiers, nous avons prélevé dix centimètres cubes que nous avons portés à cent, et nous avons effectué le dosage sur dix centimètres cubes de cette dernière solution avec une liqueur demi-normale de potasse. Pour les solutions étendues, nous avons dosé directement avec une liqueur décime.

Nos chiffres représentent les moyennes de plusieurs déterminations effectuées dans plusieurs séries d'expériences.

Nous avons ensuite réuni tous nos résultats, et nous les avons représentés graphiquement sur du papier quadrillé par des courbes qui expriment la quantité d'acide contenu dans 100 parties en volume de solution saturée. Ces courbes, faites avec le plus grand soin, ont servi à déterminer par interpolation les solubilités de 5 en 5 degrés.

Nous avons construit, d'après les données expérimentales déjà connues, les courbes de solubilité des acides oxalique et succinique, et nous avons déterminé expérimentalement la solubilité de quatre homologues normaux : acides malonique,

(1) Kraft et Nørdlinger (Deutsch. Ch. G., t. XXII, p. 816).

subérique, azélaïque, sébacique, et de deux homologues non-normaux : acides éthylmalonique et propylmalonique.

Nous décrirons le résultat de nos expériences en deux parties : 1° acides normaux ; 2° acides non-normaux, en classant respectivement ces acides par poids moléculaire croissant.

CHAPITRE PREMIER

Acides normaux

ACIDE OXALIQUE $C^2O^4H^2$

Les solubilités de l'acide oxalique, aux températures comprises entre 0 et 100°, ont été déterminées par Alluard (1) ; nous reproduisons ci-dessous les résultats publiés par cet auteur, en y ajoutant la solubilité calculée de l'acide anhydre correspondant à la formule $COOH - COOH$.

Poids dissous dans 100 grammes d'eau

Températures	Acide oxalique hydraté (Alluard)	Acide desséché (Alluard)	Acide anhydre $C^2O^4H^2$ calculé
0°	5,2	3,60	3,71
10	8	5,30	5,71
20	13,9	10,20	9,92
30	23	15,90	16,42
40	35	22,90	24,99
50	51,2	32,10	36,55
60	75	44,50	53,55
70	118	63,50	84,25
80	205	97,80	146,37
90	345	120	246,33
100	Fond		

Nous donnons, d'autre part, plus loin, quelques solubilités déterminées par nous et exprimées en quantité d'acide contenu

(1) Alluard, Encyclopédie chimique, t. VII, p. 986.

dans 100 cc. de dissolution saturée, ce mode de représentation nous étant nécessaire pour établir des courbes comparables entre elles.

Nous avons soumis pour cela de l'acide oxalique ordinaire à plusieurs cristallisations successives. Cet acide, ainsi préparé, a été ensuite séché à la température du laboratoire et à l'air libre pendant plusieurs jours. Au bout de ce temps, nous avons constaté que cet acide correspondait bien à l'acide à deux molécules d'eau, car l'essai acidimétrique a donné 99,81 0/0 d'acide de formule $C^2O^4H^2$, $2H^2O$, ce qui a été confirmé par le point de fusion que nous avons trouvé égal à 98° C.

Pour nous assurer que cet acide correspondait réellement à la formule $C^2O^4H^2$, $2H^2O$, nous avons placé une certaine quantité de ce dernier sur de l'acide sulfurique monohydraté et sous une cloche dans laquelle nous avons fait le vide pendant plusieurs semaines. Ce n'est qu'au bout d'un mois environ, que nous avons pu arriver à déshydrater complètement l'acide. Nous avons, en effet, obtenu comme moyenne des dosages acidimétriques effectués 99,66 0/0, calculés d'après la formule $C^2O^4H^2$.

Nous n'avons pas poussé nos expériences de solubilité au-dessus de 66°, car nous avons observé, vers 70° environ, un commencement de décomposition des solutions saturées.

Carles (1) dit que les solutions aqueuses d'acide oxalique se dissocient faiblement, à 100°, en acide carbonique et acide formique ; l'acide sur lequel nous avons opéré s'est décomposé très nettement à partir de 66° avec un dégagement facile à observer d'acide carbonique, et nous avons constaté la présence d'acide formique dans la liqueur. Nous nous proposons d'étudier de plus près les causes qui peuvent faire varier ainsi la limite supérieure de la température de décomposition.

(1) Carles. Bull. Soc. chimique, t. XIV, p. 142, 1870.

Les densités des dissolutions d'acide oxalique n'ayant pas été publiées, nous n'avons pu transformer les tables d'Alluard pour les rendre comparables avec nos déterminations pour les autres acides. C'est au cours de ces expériences que nous avons constaté la décomposition ci-dessus mentionnée, qui nous a obligé à nous arrêter à 65-66°

Poids dissous dans 100 cent. cubes de dissolution saturée

Températures	Centimètres cubes de liqueur demi-normale de KOH nécessaires pour neutraliser 10 c. c. de dissolution.	Acide hydraté $C^2O^4H^2 \cdot 2H^2O$	Acide anhydre $C^2O^4H^2$
0°5	15 ^{cc.} 9	5,02	3,58
2,5	17 6	5,54	3,96
18,3	35 8	11,27	8,05
35,8	70 5	22,21	15,87
49,1	110 7	34,58	24,70
65,4	156 4	51,24	37,5

Solubilité de 5 en 5 degrés (calculée par interpolation)

Températures	Acide hydraté dissous dans 100 cc. de dissolution	Acide anhydre dissous dans 100 cc. de dissolution
0°	4,62	3,3
5	6,3	4,5
10	7,84	5,6
15	9,8	7
20	12,04	8,6
25	14,7	10,5
30	17,95	12,8
35	21,56	15,4
40	25,90	18,5
45	30,52	21,8
50	35,56	25,4
55	40,88	29,2
60	46,34	33,1
65	51,94	37,1

ACIDE MALONIQUE $C^3O^4H^4$

L'acide malonique $COOH - CH^2 - COOH$ est très soluble dans l'eau, trouvons-nous dans tous les mémoires qui traitent de cet acide ; mais aucun chiffre n'étant donné, nous avons déterminé entièrement la courbe de solubilité.

Nous avons opéré sur de l'acide préalablement purifié, et dont nous avons pris le point de fusion (137°), ainsi que le degré acidimétrique, qui correspondait à la formule $C^3O^4H^4$, c'est-à-dire que cet acide cristallise sans molécule d'eau.

Nous donnons, dans la table ci-dessous, le résultat de nos déterminations des solubilités dans l'eau.

Nous n'avons pas poussé au-delà de 61° , car vers la température de 68° , cet acide commence à se décomposer et dégage d'énormes bulles d'anhydride carbonique ; la quantité d'acide en excès diminue en effet rapidement, par suite de la décomposition ; il se forme, en même temps, de l'acide acétique, qui augmente l'acidité de la liqueur.

Résultats expérimentaux

Températures	Centim. cubes de liqueur demi-normale de KOH nécessaires pour neutra- liser 10 cc. de dissolution.	Acide contenu dans 100 cc. de dissolution saturée
0°	235 cc.	61,1
19,9	282 5	73,45
33,5	313 5	81,51
40,5	331 8	86,27
62,1	375	100,38

Solubilité de 5 en 5 degrés

Températures	Acide dissous dans 100 cc. de dissolution
0°	61,1
5	64,1
10	67,2
15	70,2
20	73,5
25	76,3
30	79,4
35	82,6
40	85,9
45	89,2
50	92,6
55	96,8
60	99

Il résulte de ce tableau que l'acide malonique est beaucoup plus soluble dans l'eau que l'acide oxalique.

ACIDE SUCCINIQUE $C^4O^4H^6$

La table de solubilité de l'acide succinique ayant été donnée par Bourgoing (1), nous reproduisons simplement les chiffres de cet auteur.

Températures	Acide contenu dans 100 gr. d'eau	Acide contenu dans 100 cc. de dissolution
0°	2,88	2,79
8 °	4,22	4,04
14 °	5,14	4,88
27 °	8,44	7,78
35 °	12,29	10,94
40 °	15,37	13,32
48	20,28	16,86
78	60,78	37,80
100	120,86	54,72

(1) Bourgoing, Bull. Soc. chimique, t. XXI, p. 110 (1874).

ACIDE GLUTARIQUE $C^5O^4H^8$

Nous n'avons pu nous procurer cet acide



et comme les solubilités ne sont pas connues, nous nous contentons de donner un chiffre contenu dans le tableau de Henry.

A 14^0 , 100 grammes d'eau distillée dissolvent 83 d'acide, soit exprimé en quantité d'acide contenu dans 100 cc. de dissolution saturée, égale environ 45,9.

Ce résultat suffit cependant pour montrer que l'acide glutarique est très soluble dans l'eau, qu'il est moins soluble que l'acide malonique, mais beaucoup plus soluble que l'acide succinique.

ACIDE ADIPIQUE $C^6O^4H^{10}$

L'acide adipique normal $COOH - (CH^2)^4 - COOH$ ne se préparant que très difficilement, nous n'avons pu l'obtenir en quantité suffisante pour déterminer sa solubilité, et nous reproduisons les chiffres du tableau de Henry.

A 15^0 , 100 grammes d'eau dissolvent 1,44 d'acide, soit environ 1,41 pour 100 centim. cubes de dissolution saturée.

ACIDE PIMÉLIQUE $C^7O^4H^{12}$

Nous n'avons pu nous procurer l'acide pimélique



et déterminer sa solubilité ; nous pouvons dire seulement

qu'il n'est pas *très soluble*, ainsi que l'a indiqué Henry dans son tableau ; le seul nombre publié est le suivant (1) : à 28°, une partie d'acide se dissout dans 20 parties d'eau, soit 5 grammes d'acide dans 100 grammes d'eau.

ACIDE SUBÉRIQUE $C^8O^4H^{14}$

En purifiant cet acide, nous avons obtenu, par refroidissement de sa solution aqueuse, une magnifique cristallisation de paillettes nacrées qui paraissent appartenir au type orthorhombique ; cet acide se sublime, entre 150 et 160°, en longues aiguilles déliées, se décomposant partiellement.

Grâce à la faible solubilité de cet acide et à la quantité relativement considérable que nous avons à notre disposition, nous avons pu déterminer les points suivants, après avoir vérifié le point de fusion (140°) et l'état de cet acide (anhydre),

Résultats expérimentaux			Solubilité de 10 en 10 degrés	
Tempé- ratures	Nombre de centim. cubes de liqueur décime de KOH nécessaires pour saturer 10 cc. de dissolution.	Acide contenu dans 100 cc.	T.	Acide contenu dans 100 cc. de dissolution
0°	0 ^{cc.} 9	0,078	0°	0,078
24,3	2, 6	0,226	10	0,1
39,2	5, 8	0,504	20	0,16
50,4	11, 2	0,974	30	0,29
59,3	18, 4	1,600	40	0,52
77,4	49, 9	4,341	50	0,98
			60	1,65
			70	2,78
			80	4,65

Cet acide étant fort peu soluble, nous avons calculé seulement la solubilité de 10 en 10 degrés.

(1) Béhal. Traité de chimie organique, 1896.

ACIDE AZÉLAÏQUE $C^9O^4H^{16}$

L'acide azélaïque, qui a servi à ces expériences, cristallisait en longues aiguilles fusibles à 106° , et se décomposait en partie par la sublimation. De plus, il cristallise de ses solutions aqueuses bouillantes à l'état anhydre.

Bien que contenant un nombre impair d'atomes de carbone, il est fort peu soluble dans l'eau ; sa courbe de solubilité se confond avec celle de l'acide subérique. Nous ne calculerons pas sa solubilité de 5 en 5 degrés.

Résultats expérimentaux

Températures	Centim. cubes de liqueur décime de KOH pour 10 cc. de dissolution.	Acide dissous dans 100 cc. de dissolution
0°	1 cc. 4	0,403
22,1	2, 9	0,272
32,9	4, 3	0,404
42,9	6, 1	0,573
50,4	8, 8	0,827
59,3	17, 4	1,635

ACIDE SÉBACIQUE $C^{10}O^4H^{18}$

Cet acide cristallise de ses solutions aqueuses en belles aiguilles blanches, nacréées, très légères, fondant à 127° et pouvant se sublimer à une température très élevée.

Considéré généralement comme insoluble, l'acide sébacique nous a donné les résultats suivants, que nous donnons seuls, sans y ajouter la solubilité de 5 en 5 degrés.

De plus, nous n'avons tracé qu'une partie de la courbe, c'est-à-dire celle comprise entre les points 59 et 92 degrés, les températures inférieures ne donnant pas une solubilité appréciable.

Résultats expérimentaux

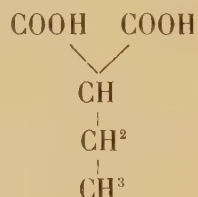
Températures	Centim. cubes de KOH décime pour saturer 10 cc. de solution.	Acide contenu dans 100 cc. de dissolution
0°	0cc. 4	0,004
22,1	1, 4	0,111
32,9	1, 4	0,141
42,4	1, 9	0,191
49,1	2, 1	0,212
59,3	2, 7	0,272
77,4	7, 1	0,717
92	18, 2	1,838

CHAPITRE II

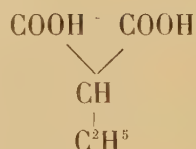
Acides non normaux

ACIDE ÉTHYLMALONIQUE $C^6O^4H^8$

La formule de constitution de cet acide peut se représenter de la façon suivante :



ou plus simplement :



Nous avons pris son point de fusion (111°) qui se rapproche sensiblement de celui donné par les auteurs ($111^\circ 5-112^\circ$).

De même que l'acide malonique, cet acide cristallise sans molécule d'eau, comme nous l'ont prouvé les chiffres suivants :

0 gr. 107 d'acide ont été neutralisés par 3 cc. 3 de KOH demi-normale, ce qui donnerait 0 gr. 108 d'acide.

Voici le résultat de nos déterminations sur la solubilité de cet acide. Nous n'avons pas opéré au-delà de 50° , car cet

acide est extrêmement soluble, et nous ne disposions que d'une quantité relativement faible de ce produit.

Solubilité de 5° en 5°

Résultats expérimentaux

Tempé- ratures	Centim. cub. de KOH de- mi norm. p. 1 cc. de diss.	Acide con- tenu dans 100 cc. de dissolution.
0°	16cc.	52,8
27	22	72,6
39,5	25	82,5
49,2	27, 3	90,09

Tempé- ratures	Acide con- tenu dans 100 cc. de dissolution.
0°	52,8
5	56,4
10	60
15	63,6
20	67,4
25	71,2
30	75
35	78,9
40	82,9
45	86,8
50	90,8

L'acide éthylmalonique se décompose assez facilement ; les solutions saturées, concentrées au bain-marie, dégagent une forte odeur d'acide butyrique ; ce mode de décomposition le rapproche de l'acide malonique et l'éloigne, au contraire, ainsi que sa solubilité, de son isomère normal, l'acide glutarique.

ACIDE NORMAL PROPYLMALONIQUE $C^6O^4H^{10}$

Cet acide, dont la formule est :



fond vers 93° et cristallise avec une molécule d'eau, d'après le dosage acidimétrique suivant :

0 gr. 041 d'acide ont exigé 1 centim. cube de liqueur demi-

normale de KOH qui équivaut à 0 gr. 041 d'acide de poids moléculaire = 164 d'après la formule $C^6H^{10}O^4, H^2O$.

Résultats expérimentaux

Températures	Centimètres cubes de KOH demi-normale p. 1 cc. de dissolution.	Acide hydraté dans 100 cc de dissol.	Acide anhydre dans 100 cc. de dissol.
0°	12,5	51,25	45,61
28	20	82	72,98
39,5	23	94,3	83,92
50,5	26	106,6	94,97

Solubilité de 5 en 5 degrés

Températures	Acide hydraté	Acide anhydre
0°	51,25	45,61
5	56,37	50,2
10	62,1	55,3
15	67,49	60,1
20	72,99	65
25	78,61	70
30	84	74,8
35	89,5	79,7
40	95	84,6
45	100,5	89,5
50	106,01	94,4

Ici se terminent nos résultats numériques ; nous allons exposer, dans un dernier chapitre, les conclusions que nous croyons pouvoir déduire de l'ensemble de nos expériences.

CONCLUSIONS

1° Nous avons déterminé les courbes de solubilité des acides : oxalique, malonique, succinique, glutanique, subérique, azélaïque, sébacique, éthylmalonique et propylmalonique, entre 0° et 60°-90°.

2° L'examen des résultats numériques que nous avons obtenus et celui des courbes de solubilité, montrent que les observations de M. Henry sont exactes en ce qui concerne l'alternance dans la solubilité des acides homologues et normaux de la série oxalique. Les acides renfermant un nombre impair d'atomes de carbone sont très solubles dans l'eau, tandis que les acides à nombre pair sont fort peu solubles.

3° Cependant, les déterminations faites avec l'acide azélaïque (C⁹) montrent que la solubilité diminue très rapidement dans la série impaire, de telle sorte que l'acide azélaïque n'est pas plus soluble que ses deux homologues immédiatement supérieur et inférieur, les acides subérique et sébacique ; pour ces termes élevés, la loi de Henry ne se vérifie plus.

4° Pour les acides d'une même série, les courbes de solubilité ont la même allure générale et ne se coupent en aucun point entre 0° et 90°-100°, ce qui montre que la loi de Henry se vérifie jusqu'à ces températures.

5° a) Les déterminations faites avec les acides maloniques substitués nous montrent que la solubilité n'est pas la même pour les acides isomériques ; ainsi, pour les acides en C⁵, l'acide éthylmalonique est beaucoup plus soluble que l'acide glutari-

que, mais tous deux sont très solubles comme les acides de la série impaire.

b) Pour les acides en C^6 , nous constatons une plus grande différence ; tandis que l'acide adipique normal est peu soluble comme un acide de la série paire, l'acide propylmalonique est entièrement soluble et se rapproche des acides de la série impaire.

6° L'acide malonique et les deux acides éthyl et propylmalonique ont tous les trois une solubilité très considérable, de beaucoup supérieure à celle de tous les autres acides de cette série, ce qui semble montrer que la solubilité est en relation étroite avec la position des carboxyles. Nous nous proposons d'étudier la solubilité de plusieurs autres acides malonique et succinique substitués pour voir si cette loi est générale.

7° Pour ces trois acides, la courbe de solubilité se rapproche beaucoup d'une ligne droite, ce qui montre que la solubilité est sensiblement proportionnelle à la température.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Montpellier, le 17 juillet 1897.

Pour le Recteur :

L'Inspecteur d'Académie délégué,

L. YON.

Vu :

Montpellier, le 17 juillet 1897.

Le Directeur,

F. JEANJEAN.

BIBLIOGRAPHIE

AUTEURS

- ALLUARD. — Encyclopédie chimique, t. VII, p. 986.
BENNO-FRANZ. — Bulletin Soc. chimique, t. XVII, p. 523.
BOURGOING. — Bulletin Soc. chimique, t. XXI, p. 110.
CARLES. — Bulletin Soc. chimique, t. XIV, p. 142.
H. FONZES. — Solubilité de quelques sels halogènes. Thèse Montpellier, 1893.
HENRY. — Comptes-rendus, t. XCIX, année 1884.
KRAFT et NOERDLINGER. — D. ch. G., t. XXII, p. 816.
MOULIN. — Solubilité de quelques tartrates. Thèse Ecole Pharmacie de Montpellier, 1893.

OUVRAGES

- Agenda du chimiste.
Annalen der Chemie.
Annalen der Chemie und Pharmacie (Liebig).
Annales de chimie et de physique.
Traité de Chimie organique (Béhal).
Berichte der Chemie.
Chemical Society of London.
Traité de chimie (Jagnaux).
Jahrsberig der deutschen Ch. Gesellschaft.
J. für practische Chemie.
Tabellen der Kohlenstoff, etc. (Richter).
Traité de chimie (Wilm et Hanriot).
Dictionnaire de chimie (Wurtz).

PRÉPARATIONS

Acide oxalique pur.

Acide malonique pur.

Acide éthylmalonique synthétique.

Acide propylmalonique synthétique.

Poudre d'ipéca.

Poudre d'opium.

Poudre de Dower.

Extrait d'opium.

